



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑩ Veröffentlichungsnummer: 0 355 387
A2

⑩

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑩ Anmeldenummer: 89113035.3

⑩ Int. Cl. 4: G03F 7/027

⑩ Anmeldetag: 15.07.89

⑩ Priorität: 22.07.88 DE 3824903

⑩ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

⑩ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

Postfach 80 03 20

D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑩ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑩ Erfinder: Zertani, Rudolf, Dr.

Michael-Müller-Ring 37

D-6500 Mainz-Bretzenheim(DE)

Erfinder: Mohr, Dieter, Dr.

Eaubonner Strasse 8

D-6501 Baden-Baden(DE)

Erfinder: Rode, Klaus, Dr. Hoechst do Brasil,

Fabrica Suzano

Av. Jorge BeiMaluf 2073/2173

CEP 08600 Suzano-SP(BR)

⑩ Photopolymerisierbares Gemisch und daraus hergestelltes Aufzeichnungsmaterial.

⑩ Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das als wesentliche Bestandteile

a) ein polymeres Bindemittel,

b) einen Acryl- oder Alkacrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols mit einer oder mehreren Harnstoffgruppen und einer oder mehreren Urethangruppen,

c) einen photoreduzierbaren Farbstoff als Photoinitiator,

d) eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung und

e) eine als Photoinitiator wirksame Acridin- oder Phenazinverbindung enthält.

Das Gemisch ist zur Herstellung von Druckplatten und Photoresists geeignet und zeichnet sich durch eine hohe Lichtempfindlichkeit und verbesserte Lagerfähigkeit aus.

EP 0 355 387 A2

Photopolymerisierbares Gemisch und daraus hergestelltes Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine polymerisierbare Verbindung mit mindestens zwei Acryl- oder Alkacrylsäureestergruppen im Molekül sowie eine Photoinitiatorkombination enthält.

Photopolymerisierbare Gemische, die als polymerisierbare Verbindungen Acryl- und/oder Methacrylsäureester enthalten, sind bekannt. Für die Herstellung von Photoresistmaterialien, insbesondere von Trockenphotoresistschichten, werden dabei Gemische bevorzugt, die Acryl- oder Methacrylsäureester mit Urethangruppen im Molekül enthalten und die sich mit wäßrig-alkalischen Lösungen entwickeln lassen. Derartige Gemische sind z. B. in den US-A 3 782 961, 3 850 770, 3 960 572, 4 019 972 und 4 250 248 beschrieben.

Andererseits sind auch photopolymerisierbare Gemische bekannt, die zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit bestimmte Kombinationen von Photoinitiatoren und Aktivatoren, z. B. von Carbonylgruppen enthaltenden Initiatoren und tertiären Aminen, enthalten. Derartige synergistisch wirkende Gemische sind z. B. in den US-A 3 759 807, 4 054 682 und 4 071 424 beschrieben. Ein Nachteil dieser Gemische die niedermolekulare Amine enthalten, besteht darin, daß sie eine geringere Lagerstabilität aufweisen, da die Amine, ins besondere aus dünnen Schichten, leicht ausschwitzen können.

In der JP-A 50/129 214, angemeldet am 2.4.1974 unter der Nummer 49/36614, wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das als polymerisierbare Verbindung einen Tetra(meth)acrylsäureester eines N,N,N',N'-Tetrahydroxalkyl-alkylenamins enthält. Die tetrafunktionelle Verbindung dient als Vernetzungsmittel.

Es ist weiterhin bekannt, daß man die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von photoreduzierbaren Farbstoffen und Reduktionsmitteln, z. B. Aminen, anstoßen kann (USA 3 097 096). Diese Initiatorkombinationen werden jedoch im wesentlichen nur in wäßriger Lösung oder in Kombination mit wasserlöslichen Bindemitteln eingesetzt.

Initiatorkombinationen aus photoreduzierbaren Farbstoffen und anderen Reduktionsmitteln sind in den US-A 3 597 343 und 3 488 269 beschrieben. Photopolymerisierbare Gemische, die als Initiatoren ausschließlich photoreduzierbare Farbstoffe enthalten, sind wegen ihrer zu geringen Lichtempfindlichkeit bisher praktisch nicht eingesetzt worden.

In der JP-A 54/151 024 ist ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das eine Initiatorkombination aus einem Merocyaninfarbstoff und einem trihalogen methylsubstituierten s-Triazin enthält und gegenüber sichtbarem Licht, z. B. einem Argonlaser, empfindlich ist. Die Empfindlichkeit dieser Gemische gegenüber sichtbarem Laserlicht ist jedoch für eine wirtschaftliche Nutzung nicht ausreichend.

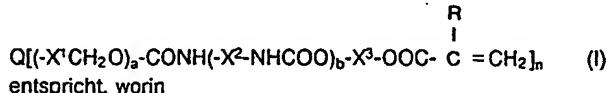
In der älteren deutschen Patentanmeldung P 37 10 281.8 werden photopolymerisierbare Gemische beschrieben, die (Meth)acrylsäureester mit Urethangruppen, tertiären Aminogruppen und ggf. Harnstoffgruppen im Molekül, polymere Bindemittel und, als Photoinitiatoren, eine Kombination aus einem photoreduzierbaren Farbstoff, einer strahlungsempfindlichen Trihalogenmethylverbindung und einer Acridin-, Phenazin- oder Chinoxalinverbindung enthalten.

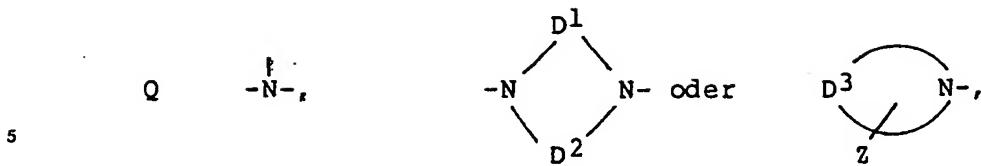
Aufgabe der Erfindung war es, photopolymerisierbare Gemische mit guter Lagerstabilität vorzuschlagen, die sich zur Herstellung von Druckplatten hoher Auflagenleistung und Photoresists mit hoher Resistenz gegen Verarbeitungslösungen im gehärteten Zustand eignen, die sich durch eine hohe Lichtempfindlichkeit im nahen Ultravioletten- und im sichtbaren Spektralbereich auszeichnen und daher insbesondere zur Laserstrahlzeichnung im sichtbaren Bereich geeignet sind.

Erfnungsgemäß wird ein photopolymerisierbares Gemisch vorgeschlagen, das als wesentliche Bestandteile

- a) ein polymeres Bindemittel,
- 45 b) einen Acryl- oder Alkacrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols,
- c) einen photoreduzierbaren Farbstoff,
- d) eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung und
- e) eine als Photoinitiator wirksame Acridin-, Phenazin- oder Chinoxalinverbindung enthält.

Das erfungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß der Acryl- und Alkacrylsäureester der 50 Formel I





R ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe.

- 10 $\begin{array}{c} R \\ | \\ \text{C}_m\text{H}_{2m} \text{ oder } \text{C}_m\text{H}_{2m-1}\text{O-CONH}(-\text{X}^2-\text{NHCOCO})_b\text{X}^3-\text{OOC-} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$,
 X^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 X^3 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die durch 1 bis 5 Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann,
15 D^1 und D^2 jeweils eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 D^3 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, die mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet,
Z ein Wasserstoffatom oder einen Rest der Formel

- 20 $\begin{array}{c} R \\ | \\ \text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O-CONH}(-\text{X}^2-\text{NHOOC})_b\text{X}^3-\text{OO-} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$,
a 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
b 0 oder 1,
m und k ganze Zahlen von 1 bis 12 und
25 n je nach Wertigkeit von Q 1, 2 oder 3
bedeutet, wobei alle Reste gleicher Definition untereinander gleich oder verschieden sein können und wobei in mindestens einem Substituenten an der Gruppe Q a=0 ist.

30 Wenn in der Verbindung der allgemeinen Formel I mehr als ein Rest des in eckigen Klammern angegebenen Typs an die zentrale Gruppe Q gebunden ist, so können diese Reste untereinander verschieden sein.

35 Verbindungen der Formel I mit mindestens zwei polymerisierbaren Acryl- oder Alkacrylsäureestergruppen werden bevorzugt.

40 Von den Verbindungen der Formel I werden solche bevorzugt, die außer einer Harnstoffgruppe mindestens eine Urethangruppe enthalten. Als Harnstoffgruppen sollen Gruppen der Formel

45 $\begin{array}{c} >\text{N} - \text{CO} - \text{N} < \end{array}$
angesehen werden, bei denen die Valenzen am Stickstoff mit ggf. substituierten Kohlenwasserstoffresten abgesättigt sind. Es kann aber auch eine Valenz an einem Stickstoffatom an eine weitere Carbonylamidgruppe (CONH) gebunden sein, so daß eine Biuretstruktur entsteht. Auch derartige Verbindungen sind erfundungsgemäß geeignet.

50 R ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.
 X^2 ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen.

55 X^3 hat vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome. Wenn es sich um reine Kohlenstoffketten handelt, werden im allgemeinen solche mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt. X^3 kann auch eine cycloaliphatische Gruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Cyclohexylengruppe sein.

60 D^1 und D^2 können gleich oder verschieden sein und bilden zusammen mit den beiden Stickstoffatomen einen gesättigten heterocyclischen Ring mit 5 bis 10, vorzugsweise 6 Ringgliedern.

65 Das Symbol a ist vorzugsweise 0 oder 1; m ist vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 10.
Die polymerisierbaren Verbindungen der Formel I mit $\text{Q} = \text{N}$, die zwei Urethangruppen in jedem Rest ($b = 1$) enthalten, werden dargestellt, indem Acryl- oder Alkylacrylsäureester, die freie Hydroxygruppen enthalten, in bekannter Weise mit der gleichen Molarmenge an Diisocyanaten umgesetzt werden und die überschüssige Isocyanatgruppe mit Hydroxylalkylaminen umgesetzt wird. Wenn a = 0 ist, entsteht eine Harnstoffgruppierung.

70 Beispiele für die als Ausgangsstoffe verwendeten Hydroxylalkylamine sind Diethanolamin, N-Hydroxypropyl-piperazin, 3-Piperazinylpropan-1,2-diol, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 2-Hydroxyethyl-piperidin, 2-Hydroxymethyl-piperidin, 3-Hydroxymethyl-piperidin, N-Hydroxyethyl-ethylendiamin, 4-Hydroxypiperidin und 3-Amino-1,2-propandiol.

Beispiele für die als Ausgangsstoffe verwendeten Diisocyanate sind Ethylen-diisocyanat, Propylen-diisocyanat, Butylen-1,3-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat, 2,4-Dimethyl-6-ethyl-octamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatomethyl-cyclohexan und 1,1,3-Trimethyl-3-isocyanatormethyl-5-isocyanatocyclohexan.

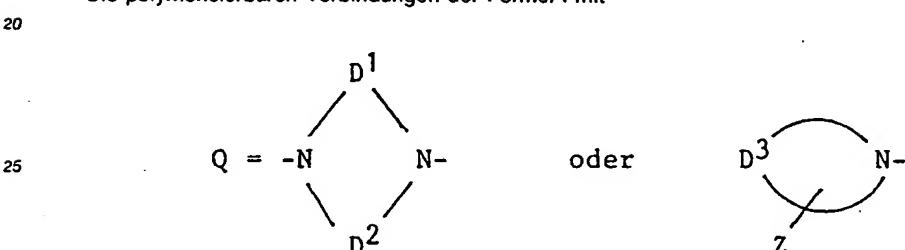
5 Als Hydroxygruppen enthaltende Ester werden insbesondere Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat (n oder iso) sowie die entsprechenden Acrylate verwendet. Mit Vorteil können jedoch auch folgende Verbindungen verwendet werden:

2-Hydroxy-butylmethacrylat, 4-Hydroxy-butylmethacrylat, 2-Hydroxy-cyclohexylmethacrylat und andere Hydroxylalkylmethacrylate mit bis zu 12, vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat und andere Polyethylenglykolmonomethacrylate mit bis zu 5 Oxyethylenheiten sowie die entsprechenden Acrylate.

10 Die polymerisierbaren Verbindungen der Formel I mit $b = 0$ werden dargestellt, indem die oben beschriebenen Hydroxylalkylamine mit Isocyanatgruppen enthaltenden Acryl- oder Alkylacrylsäureestern umgesetzt werden.

15 Als Isocyanatgruppen enthaltender Ester wird insbesondere Isocyanatoethyl(meth)acrylat eingesetzt. Mit Vorteil können jedoch auch folgende Verbindungen verwendet werden: 3-Isocyanatopropylmethacrylat, 4-Isocyanatobutylmethacrylat, Isocyanatoisohexylmethacrylat und andere Isocyanatoalkyl(meth)acrylate mit bis zu 12, vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

20 Die polymerisierbaren Verbindungen der Formel I mit



30 werden analog den oben beschriebenen polymerisierbaren Verbindungen hergestellt.

Die Umsetzung der Isocyanate mit den OH-Gruppen enthaltenden Aminen und Alkylacrylaten wird zweckmäßig in einem inerten Lösemittel wie Toluol, Pyridin oder Methylethyketon durchgeführt. Zur thermischen Stabilisierung der stark zur Polymerisation neigenden Produkte werden Chinone oder Phenole, vorzugsweise 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol, in Konzentrationen von 0,01 - 2 Gew.-% zugesetzt.

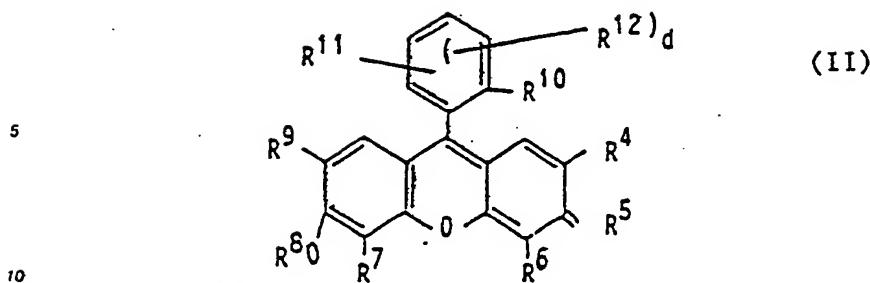
35 Neben anderen Bestandteilen sind die vorstehend beschriebenen polymerisierbaren Verbindungen mit mindestens einer Harnstoffgruppierung neben Urethangruppen im Molekül für die hohe Lichtempfindlichkeit der photopolymerisierbaren Gemische verantwortlich. Monomere, die ausschließlich Urethangruppen im Molekül aufweisen bzw. nicht der Formel I entsprechen, haben eine deutlich schlechtere Lagerstabilität. Eine mögliche Ursache dafür kann die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoffgruppen und polymerem Bindemittel sein, die eine geringere Empfindlichkeit gegen Sauerstoff zur Folge haben kann.

40 Außer den beschriebenen photooxydierbaren polymerisierbaren Verbindungen können auch herkömmliche polymerisierbare Verbindungen, die zwei oder mehr polymerisierbare Acryl- oder Methacrylsäureestergruppen enthalten, zugesetzt werden. Beispiele sind Acryl- und Methacrylsäureester von zwei-oder mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Acrylate und Methacrylate von Trimethylethan, Trimethylopropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit und von mehrwertigen alicyclischen Alkoholen. Mit Vorteil werden auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit ungesättigten Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt. Derartige Monomere sind in den DE-A 20 64 079, 23 61 041 und 28 22 190 beschrieben.

45 Der Mengenanteil des Gemisches an Monomeren beträgt im allgemeinen etwa 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

50 Das erfindungsgemäße Gemisch enthält als Photoinitiatorbestandteil einen photoreduzierbaren Farbstoff. Geeignete Farbstoffe sind insbesondere Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe.

55 Bevorzugte Vertreter der Xanthenfarbstoffe sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



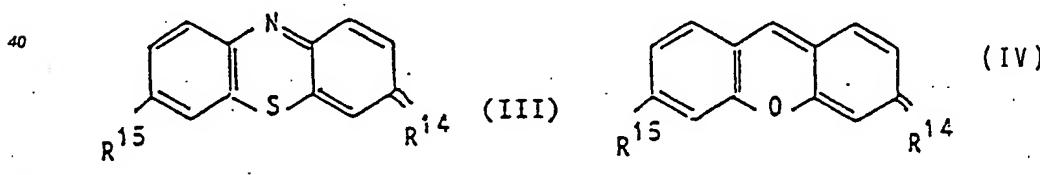
worin

- 15 R^4 und R^9 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff- oder Halogenatome, Nitro- oder Hydroxygruppen oder Gruppen der Formel $-HgOH$ bedeuten,
 R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff- oder Halogenatome oder Hydroxygruppen,
 R^5 0 oder $(^+)NHAlkyl X^-$, R^8 ein Wasserstoffatom, Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkylammoniumkation, eine Alkyl- oder Acylgruppe,
 R^{10} ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe $C00R^{13}$,
- 20 R^{11} ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Aminogruppe,
 R^{12} ein Wasserstoff- oder Halogenatom,
 R^{13} ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall- oder Ammoniumkation, eine Alkylgruppe oder ein polymerer Rest,
 X ein Anion und
- 25 d Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

Wenn die Reste R^5 , R^8 und R^{13} Alkylreste sind oder solche enthalten, haben diese im allgemeinen 1 bis 25, insbesondere 1 bis 18 Kohlenstoffatome.

In der Praxis enthält das erfundungsgemäße photopolymerisierbare Aufzeichnungsmaterial häufig eine sauerstoffhemmende Deckschicht. Befindet sich in dieser Deckschicht ein Xanthenfarbstoff, führt dies zu einer Beschattung der unterliegenden lichtempfindlichen Schicht und damit zu einer Empfindlichkeitseinbuße. Deshalb werden in der photopolymerisierbaren Schicht mit Vorteil Farbstoffe der Formel II verwendet, deren Alkylreste R^5 , R^8 und besonders R^{13} relativ langkettig sind und dadurch die Migration in die Deckschicht verhindern. Mit besonderem Vorteil werden Farbstoffe der Formel II verwendet, deren Rest R^{13} ein Alkylrest mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen ist.

35 Geeignete Thiazinfarbstoffe sind Verbindungen der Formel III und geeignete Pyroninfarbstoffe Verbindungen der Formel IV



worin

50 R^{14} eine der Gruppen $=NH_2(^+)X^-$, $=NHAalkyl(^+)X^-$ und $=N(Alkyl)_2(^+)X^-$,

R^{15} eine Amino-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe und

X ein Anion ist.

In den Formeln III und IV haben Alkylgruppen die gleiche Bedeutung wie in der Formel II.

Geeignete Benzoxanthen- und Benzothioxanthenfarbstoffe sind in der DE-A 20 25 291 und der älteren deutschen Patentanmeldung P 37 43 457.8 beschrieben.

Als Porphyrinfarbstoff ist z. B. Hämatoporphyrin und als Acridinfarbstoff z. B. Acriflaviniumchlorid-Hydrochlorid geeignet. Beispiele für Verbindungen der Formel II sind Eosin B (C.I. Nr. 45 400), Eosin J (C.I. Nr. 45 380), Eosin alkohollöslich (C.I. 45 386), Cyanosin (C.I. Nr. 45 410), Bengalrosa, Erythrosin (C.I. Nr. 45 430), 2,3,7-Trihydroxy-9-phenyl-xanthen-6-on und Rhodamin 6 G (C.I. Nr. 45 160).

Beispiele für Verbindungen der Formel III sind Thionin (C.I. Nr. 52 000), Azur A (C.I. Nr. 52 005) und

Azur C (C.I. Nr. 52 002).

Beispiele für Farbstoffe der Formel IV sind Pyronin B (C.I. Nr. 45 010) und Pyronin GY (C.I. Nr. 45 005). Die Menge der Komponente (c) des Gemisches liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 10, vorzugsweise zwischen 0,05 und 4 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Anteile des Gemisches.

5 Zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit enthalten die erfindungsgemäßen Gemische Verbindungen mit photolytisch spaltbaren Trihalogenmethylgruppen (d) die als radikalbildende Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Gemische an sich bekannt sind. Als derartige Coinitiatoren haben sich besonders Verbindungen mit Chlor und Brom, insbesondere Chlor, als Halogene bewährt. Die Trihalogenmethylgruppen können direkt oder über eine durchkonjugierte Kette an einen aromatischen carbo- oder heterocyclischen Ring 10 gebunden sein. Bevorzugt werden Verbindungen mit einem Triazinring im Grundkörper, der bevorzugt 2 Trihalogenmethylgruppen trägt, insbesondere solche, wie sie in der EP-A 137 452, der DE-A 27 18 259 und der DE-A 22 43 621 beschrieben sind. Diese Verbindungen haben starke Lichtabsorptionen im nahen UV-Bereich, etwa um 350-400 nm. Es sind auch Coinitiatoren geeignet, die selbst im Spektralbereich des Kopierlichts nicht oder nur wenig absorbieren, wie Trihalogenmethyltriazine, die Substituenten mit kürzeren 15 mesomeriefähigen Elektronensystemen oder aliphatische Substituenten enthalten. Auch Verbindungen mit anderem Grundgerüst, die im kürzerwelligen UV-Bereich absorbieren, z. B. Phenyl-trihalogenmethyl-sulfone oder Phenyl-trihalogenmethyl-ketone, z. B. das Phenyltribrommethylsulfon, sind geeignet.

Die Komponenten (d) werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten als weiteren Initiatorbestandteil eine Acridin-, Phenazin- oder Chinoxalinverbindung (e). Diese Verbindungen sind als Photoinitiatoren bekannt und in den DE-C 20 27 467 und 20 39 861 beschrieben. Durch diese Verbindungen wird die Empfindlichkeit des Gemisches vor allem im nahen Ultraviolettbereich gesteigert. Geeignete Vertreter dieser Verbindungsklasse sind in der genannten DE-C beschrieben. Beispiele sind in 9-Stellung substituierte Acridine, wie 9-Phenyl-, 9-p- 25 Methoxyphenyl- oder 9-Acetylarnino-acridin, oder Acridinderivate mit ankondensierten aromatischen Kernen, z. B. Benz(a)acridin. Als Phenazinderivat ist z. B. das 9,10-Dimethyl-benz(a)phenazin geeignet.

Als Chinoxalinderivate kommen insbesondere die 2,3-Diphenylderivate in Betracht, die vorzugsweise in den beiden Phenylresten durch Methoxygruppen weiter substituiert sind. Im allgemeinen werden als Komponenten (e) die Acridinderivate bevorzugt.

30 Die Menge der Komponente (e) im Gemisch liegt ebenfalls im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 Gew.-%.

Wenn eine weitere Empfindlichkeitssteigerung des Gemisches im sichtbaren Spektralbereich erwünscht ist, kann diese durch Zusatz einer Verbindung (f) vom Dibenzalaceton- oder Cumarintyp erreicht werden. Dieser Zusatz bewirkt eine höhere Auflösung der Kopie und eine durchgehende Sensibilisierung des 35 Gemisches für den sichtbaren Spektralbereich bis zu Wellenlängen von etwa 600 nm. Geeignete Vertreter dieser Verbindungen sind 4,4'-disubstituierte Dibenzalacetone, z. B. 4-Diethylarnino-4'-methoxy-dibenzalaceton, oder Cumarinderivate wie 3-Acetyl-7-diethylarnino-, 3-Benzimidazolyl-7-diethylarnino- oder Carbonyl-bis-(7-diethylarninocumarin). Die Menge der Verbindung (f) liegt ebenfalls im Bereich von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

40 Die Gesamtmenge an Polymerisationsinitiatoren (c), (d) und (e) oder ggf. die Gesamtmenge einschließlich der Komponente (f) liegt im allgemeinen bei 0,05 bis 20, vorzugsweise bei 0,1 bis 10 Gew.-%. Das Molverhältnis der Bestandteile (c), (d), (e) und (f) untereinander liegt bevorzugt in den folgenden Bereichen (c) : (d) : (e) : (f) = 1 : (4-10) : (1-5) : (0-4).

Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymerisate Einsatz finden. Als Beispiele 45 seien genannt: Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylacetale, Polyvinylether, Epoxidharze, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polyester, Alkydharze, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polydimethylacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethyleformamid, Polyvinylmethyleacetamid sowie Mischpolymerisate der Monomeren, die die aufgezählten Homopolymerisate bilden.

Mit besonderem Vorteil werden Bindemittel verwendet, die wasserunlöslich, aber in wäßrig-alkalischen 50 Lösungen löslich oder mindestens quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln mit den bevorzugten wäßrigalkalischen Entwicklungern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen enthalten: -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H; -SO₂NH-, -SO₂NH-SO₂- und -SO₂NH-CO-

Als Beispiele hierfür seien genannt: Maleinatharze, Polymerisate aus N-(p-Tolyl-sulfonyl)-carbaminsäure-β-(methacryloyloxy)-ethylester und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomerer mit 55 anderen Monomeren sowie Vinylacetat/Crotonsäure- und Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate. Alkylmethacrylat/Methacrylsäure-Mischpolymerisate und Mischpolymerisate aus Methacrylsäure, höheren Alkylmethacrylaten und Methylmethacrylat und/oder Styrol, Acrylnitril u. a., wie sie in den DE-A 20 64 080 und 23 63 806 beschrieben sind, werden bevorzugt.

Die Menge des Bindemittels beträgt im allgemeinen 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% der Bestandteile der Schicht.

Die photopolymerisierbaren Gemische können je nach geplanter Anwendung und je nach den gewünschten Eigenschaften verschiedenartige Stoffe als Zusätze enthalten. Beispiele sind: Inhibitoren zur Verhinderung der thermischen Polymerisation der Monomeren, Wasserstoffdonatoren, Farbstoffe, gefärbte und ungefärbte Pigmente, Farbbildner, Indikatoren, Weichmacher und Kettenüberträger.

Diese Bestandteile sind zweckmäßig so auszuwählen, daß sie in dem für den Initiierungsvorgang wichtigen aktinischen Strahlungsbereich möglichst wenig absorbieren.

Als aktinische Strahlung soll im Rahmen dieser Beschreibung jede Strahlung verstanden werden, deren Energie mindestens der des sichtbaren Lichts entspricht. Geeignet ist vor allem sichtbares Licht und langwellige UV-Strahlung, aber auch kurzwellige UV-Strahlung, Laserstrahlung, Elektronen- und Röntgenstrahlung.

Das photopolymerisierbare Gemisch kann für die verschiedensten Anwendungen Einsatz finden, beispielsweise zur Herstellung von Lacken, die durch Licht gehärtet werden, als Zahnmühl- oder -ersatzmaterial und insbesondere als lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial auf dem Reproduktionsgebiet.

Die detaillierte Beschreibung der Erfindung beschränkt sich auf dieses Anwendungsgebiet, jedoch ist die Erfindung nicht hierauf beschränkt. Als Anwendungsmöglichkeiten auf diesem Gebiet seien genannt: Aufzeichnungsschichten für die photomechanische Herstellung von Druckformen für den Hochdruck, den Flachdruck, den Tiefdruck, den Siebdruck, von Reliefkopien, z. B. Herstellung von Texten in Blindenschrift, von Einzelkopien, Gerbbildern, Pigmentbildern usw.. Weiter sind die Gemische zur photomechanischen Herstellung von Ätzreservagen, z. B. für die Fertigung von Namensschildern, von kopierten Schaltungen und für das Formteiltätzen, anwendbar. Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Gemische als Aufzeichnungsschichten für die Herstellung von Flachdruckplatten und für die Photoresisttechnik.

Die gewerbliche Verwertung des Gemisches für die genannten Anwendungszwecke kann in der Form einer flüssigen Lösung oder Dispersion, z. B. als Photoresistlösung, erfolgen, die vom Verbraucher selbst auf einen individuellen Träger, z. B. zum Formteiltätzen, für die Herstellung kopierter Schaltungen, von Siebdruckschablonen und dgl., aufgebracht wird. Das Gemisch kann auch als feste lichtempfindliche Schicht auf einem geeigneten Träger in Form eines lagerfähig vorbeschichteten lichtempfindlichen Kopiermaterials, z. B. für die Herstellung von Druckplatten, vorliegen. Ebenso ist es für die Herstellung von Trockenresist geeignet.

Es ist im allgemeinen günstig, die Gemische während der Lichtpolymerisation dem Einfluß des Luftsauerstoffs weitgehend zu entziehen. Im Fall der Anwendung des Gemisches in Form dünner Kopierschichten ist es empfehlenswert, einen geeigneten, für Sauerstoff wenig durchlässigen Deckfilm aufzubringen. Dieser kann selbsttragend sein und vor der Entwicklung der Kopierschicht abgezogen werden. Für diesen Zweck sind z. B. Polyestofilme geeignet. Der Deckfilm kann auch aus einem Material bestehen, das sich in der Entwicklerflüssigkeit löst oder mindestens an den nicht gehärteten Stellen bei der Entwicklung entfernen läßt. Hierfür geeignete Materialien sind z. B. Wachse, Polyvinylalkohol, Polyphosphate, Zucker usw.. Solche Deckschichten haben im allgemeinen eine Dicke von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 μ m.

Als Schichtträger für mit dem erfindungsgemäßen Gemisch hergestellte Kopiermaterialien sind beispielsweise Aluminium, Stahl, Zink, Kupfer und Kunststoff-Folien, z. B. aus Polyethylenterephthalat oder Celluloseacetat, sowie Siebdruckträger, wie Perlongaze, geeignet. Es ist in vielen Fällen günstig, die Trägeroberfläche einer Vorbehandlung (chemisch oder mechanisch) zu unterwerfen, deren Ziel es ist, die Haftung der Schicht richtig einzustellen, die lithographischen Eigenschaften der Trägeroberfläche zu verbessern oder das Reflexionsvermögen des Trägers im aktinischen Bereich der Kopierschicht herabzusetzen (Lichtschutz).

Die Herstellung der lichtempfindlichen Materialien unter Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches erfolgt in bekannter Weise. So kann man dieses in einem Lösemittel aufnehmen und die Lösung bzw. Dispersion durch Gießen, Sprühen, Tauchen, Antrag mit Walzen usw. auf den vorgesehenen Träger aufbringen und anschließend trocknen. Dicke Schichten (z. B. von 250 μ m und darüber) werden vorteilhaft durch Extrudieren oder Verpressen als selbsttragende Folie hergestellt, welche dann ggf. auf den Träger laminiert wird. Im Falle von Trockenresist werden Lösungen des Gemisches auf transparente Träger aufgebracht und getrocknet. Die lichtempfindlichen Schichten - Dicke etwa zwischen 10 und 100 μ m - werden dann gleichfalls zunächst zusammen mit dem temporären Träger auf das gewünschte Substrat auflaminiert.

Durch die breite spektrale Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Gemisches können alle dem Fachmann geläufigen Lichtquellen verwendet werden, z. B. Röhrenlampen, Xenonimpulslampen, metallhalogeniddotierte Quecksilberdampf-Hochdrucklampen und Kohlenbogenlampen. Darüber hinaus ist bei den

erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemischen das Belichten in üblichen Projektions- und Vergrößerungsgeräten unter dem Licht der Meallfadenlampen und Kontaktbelichtung mit gewöhnlichen Glühbirnen möglich. Die Belichtung kann auch mit kohärentem Licht eines Lasers erfolgen. Geeignet für die Zwecke vorliegender Erfindung sind leistungsgerechte Laser, beispielsweise Argon-Ionen-, Krypton-Ionen-, Farbstoff-, Helium-Cadmium- und Helium-Neon-Laser, die insbesondere zwischen 250 und 650 nm emittieren. Der Laserstrahl kann mittels einer vorgegebenen programmierten Strich- und/oder Raster-Bewegung gesteuert werden.

Die weitere Verarbeitung der Materialien wird in bekannter Weise vorgenommen. Zur besseren Vernetzung der Schicht kann eine Nacherwärmung nach dem Belichten erfolgen. Zur Entwicklung werden 10 sie mit einer geeigneten Entwicklerlösung, z. B. mit organischen Lösemitteln, aber bevorzugt mit einer schwach alkalischen wässrigen Lösung, behandelt, wobei die unbelichteten Anteile der Schicht entfernt werden und die belichteten Bereiche der Kopierschicht auf dem Träger zurückbleiben.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele für die Erfindung angegeben. Dabei wird zunächst in Tabelle I eine Anzahl neuer polymerisierbarer Verbindungen aufgeführt.

15 Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach einem der beiden nachstehend angegebenen Verfahren. Die Verbindungen werden in den nachfolgenden Beispielen in erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien als polymerisierbare Verbindungen eingesetzt. In den Beispielen stehen Gewichtsteile (Gt) und Volumteile (Vt) im Verhältnis von g zu ccm. Prozent- und Mengenverhältnisse sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtseinheiten zu verstehen.

20

1.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I mit b = 0 (Verbindungen 1 bis 8 und 11 in Tabelle I).

25 Die Hydroxyalkylgruppen enthaltende Aminoverbindung und das Isocyanatoalkyl(meth)acrylat werden im gewünschten Molverhältnis in der zehnfachen Menge des geeigneten Lösemittels (Toluol, Butanon, Pyridin) mit 0,01 Gew.-% Dibutylzinnldilaurat und 0,01 Gew.-% 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Isocyanatbande (2275 - 2250 cm⁻¹) IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist (in der Regel nach 5 bis 8 Stunden). Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum bei 50° C abdestilliert. Die ungesättigte Verbindung verbleibt als viskoser Rückstand oder in kristalliner Form in praktisch quantitativer Ausbeute.

30 2.) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I mit b = 1 (Verbindungen 9 und 12 in Tabelle I).

35 Hydroxyalkyl(meth)acrylat und Diisocyanat werden im Molverhältnis 1 : 1 in der zehnfachen Menge Lösemittel (Toluol, Butanon, Pyridin) mit 0,01 Gew.-% Dibutylzinnldilaurat und 0,01 Gew.-% Benzochinon 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend die gewünschte Molmenge Hydroxyalkylamin zugegeben 40 und solange weiter unter Rückfluß erhitzt, bis die Isocyanatbande IR-spektroskopisch verschwunden ist (in der Regel 5-8 Stunden). Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum bei 50° C abdestilliert. Die ungesättigte Verbindung verbleibt als viskoser Rückstand in praktisch quantitativer Ausbeute.

45

50

55

Tabelle I

Verbindungen der allgemeinen Formel I
mit $R = \text{CH}_3$; $x^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2$

Ver-bin-dung Nr.	Q	x^1	x^2	z	a	b	n
1		-	-	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OZ}^1$	0	0	1
2	$-\text{N}-$ {	-	-	-	0	0	3
	CH ₂	-	-	-	1	0	
	CH ₂	-	-	-	1	0	
3		-	-	CH_2OZ^1	0	0	1
4	$-\text{N}-$ {	-	-	-	0	0	2
	CH ₂	-	-	-	1	0	
5	$-\text{N}-$ {	-	-	-	0	0	2
	CH ₂ -CH O-Z ¹	-	-	-	1	0	
6		-	-	CH_2OZ^1	0	0	1

50

55

5
10.
15.
20.
25.
30.
35.
40.
45.
50.
55.

Tabelle I
(Fortsetzung)

Ver-bin-dung Nr.	Q	X ¹	X ²	Z	a	b	n
7	N 	- CH ₂ CH ₂	- -	- -	0 1	0 0	2
8	- N - 	- -	- -	- -	0 0 1	0 0 0	3
9	- N - 	CH ₂ " -	(CH ₂) ₆ " "	- - -	1 1 0	1 1 1	3
10(V)	CH ₃ -N- 	CH ₂ " -	- - -	- - -	1 1 1	0 0 0	2
11(V)	- N - 	CH ₂ " -	- - -	- - -	1 1 1	0 0 0	3
12(V)	- N - 	CH ₂ " -	(CH ₂) ₆ " -	- - -	1 1 1	1 1 1	3

V = Vergleichsversuch

Z¹ = CONH-(CH₂)₂-OOC-C=CH₂

30

CH₃

Beispiel 1

5

Als Schichtträger für Druckplatten wurde elektrochemisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminium mit einer Oxidschicht von 3 g/m² verwendet, das mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure vorbehandelt worden war. Der Träger wurde mit einer Lösung folgender Zusammensetzung überzogen:

10

2,84 Gt	einer 22,3 %igen Lösung eines Terpolymerisats aus Styrol, n-Hexylmethacrylat und Methacrylsäure (10:60:30) mit der Säurezahl 190 in Methylmethylether.
1,49 Gt	Monomeres gemäß Tabelle II,
0,04 Gt	Eosin alkoholöslich (C.I. 45 386),
0,03 Gt	2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin und
0,049 Gt	9-Phenylacridin in
22 Gt	Propylenglykolmonomethylether.

20

Das Auftragen erfolgte durch Aufschleudern in der Weise, daß ein Trockengewicht von 2,0 bis 2,5 g/m² erhalten wurde. Anschließend wurde die Platte zwei Minuten bei 100 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Platte wurde dann mit einer 7 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (12 % Restacetylgruppen, K-Wert 4) beschichtet. Nach dem Trocknen wurde eine Deckschicht mit einem Gewicht von 2 bis 2,5 g/m² erhalten. Die erhaltene Druckplatte wurde mittels einer 5 kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm unter einem 13-stufigen Belichtungskeil mit Dichte inkrementen von 0,15 belichtet, auf den, soweit angegeben, zusätzlich ein Silberfilm mit gleichmäßiger Schwärzung (Dichte 1,57) und gleichmäßiger Absorption über den wirksamen Spektralbereich als Graufilter montiert wurde. Um die Empfindlichkeit der Druckplatten im sichtbaren Licht zu testen, wurden auf den Belichtungskeil jeweils 3 mm starke Kantenfilter der Firma Schott, mit den in der Tabelle angegebenen Kantendurchlässigkeiten montiert. Nach der Belichtung wurde die Platte eine Minute auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurde sie mit einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

35

40

120 Gt	Natriummetasilikat • 9 H ₂ O,
2,13 Gt	Strontiumchlorid,
1,2 Gt	nichtionogenes Netzmittel
	(Kokosfettalkohol-Polyoxyethylenether mit ca. 8 Oxyethylenenheiten) und
0,12 Gt	Antischaummittel in
4000 Gt	vollentsalztem Wasser.

45

Die Platte wurde mit fetter Druckfarbe eingefärbt. Es wurden die folgenden vollvernetzten Keilstufen erhalten:

50

55

Tabelle II

5	Ver-	Belichtung	Graufilter	Kantenfilter	Keilstufen
10	bin-	(Sekunden)		(nm)	
15	1	10	ja	-	10
		10	nein	455	9
20	2	10	ja	-	9
		10	nein	455	7
25	3	10	ja	-	9
		10	nein	455	7
30	4	10	ja	-	8
		10	nein	455	6
35	5	10	ja	-	12
		10	nein	455	8
40	6	10	ja	-	8
		10	nein	455	6
45	7	10	ja	-	7
		10	nein	455	5
50	8	10	ja	-	8
		10	nein	455	4
55	9	20	ja	-	6
		20	nein	455	4

10 (V)	5	ja	-	8
5	5	nein	455	6
11 (V)	10	ja	-	11
10	10	nein	455	9
12 (V)	20	ja	-	7
15-	20	nein	455	5

20 Beispiel 2

Alle Druckplatten aus Beispiel 1 wurden auf ihre Lagerstabilität hin überprüft. Hierzu wurden die Druckplatten bei 80 °C mehrere Stunden in einem Umlufttrockenschrank gelagert. Nach den in Tabelle 3 angegebenen Zeiten wurden sie wie im Beispiel 1 verarbeitet. Es wurden folgende Anzahl vollvernetzter Keilstufen unter dem Kantenfilter 455 nm erhalten:

25

Tabelle 3:

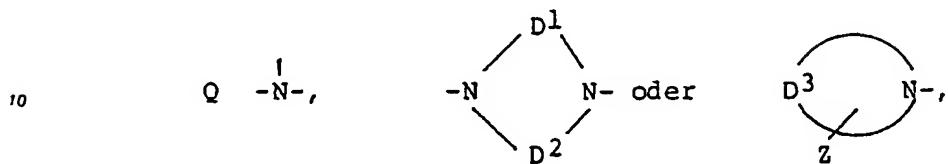
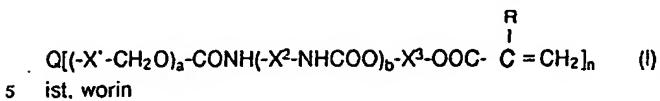
30	Verbindung Nr.	Belichtung (Sekunden)	Kantenfilter (nm)	Lagerzeit (Stunden)				
				1/2	1	2	3	4
				Keilstufen:				
35	1	10	455	8	8	8	8	7
	2	10	"	7	7	7	6	6
	3	10	"	7	7	7	6	6
	5	10	"	8	7	7	6	5
	8	10	"	4	4	4	4	4
40	9	20	"	4	4	4	4	3
	10 (V)	5	"	4	2*	-	-	-
	11 (V)	10	"	8	7	6	2*	-
45	12 (V)	20	"	4	3	3	2	-
	- keine Vernetzung (Durchhärtung)							
	* Platte nicht tonfrei							

50

Ansprüche

1. Photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile
 - a) ein polymeres Bindemittel,
 - b) einen Acryl- oder Alkacrylsäureester eines mehrwertigen Alkohols,
 - c) einen photoreduzierbaren Farbstoff,
 - d) eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung und
 - e) eine als Photoinitiator wirksame Acridin-, Phenazin- oder Chinoxalinverbindung enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß der Acryl- oder Alkacrylsäureester eine Verbindung der Formel I



- 15 R ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe,

- 20 $X^1 C_mH_{2m}$ oder $C_mH_{2m-1}-CONH(-X^2-NHCOO)_b-X^3-OOC-C=CH_2$,
 X^2 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 X^3 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die durch 1 bis 5 Ethersauerstoffatome unterbrochen sein kann,
 D^1 und D^2 jeweils eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
 D^3 eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen die mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet,
25 Z ein Wasserstoffatom oder einen Rest der Formel

- 20 $C_kH_{2k}-O-CONH(-X^2-NHCOO)_b-X^3-OO-C=CH_2$,
a 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
30 b 0 oder 1,
m und k ganze Zahlen von 1 bis 12 und
n je nach Wertigkeit von Q 1, 2 oder 3
bedeutet, wobei alle Reste gleicher Definition untereinander gleich oder verschieden sein können und wobei in mindestens einem Substituenten an der Gruppe Q a = 0 ist.
- 35 2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I mindestens zwei Acryl- oder Alkacrylsäureesterguppen enthält.
3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I mindestens eine Urethangruppe enthält.
4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R = CH₃ ist.
- 40 5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a = 0 oder 1 ist.
6. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m eine Zahl von 2 bis 10 ist.
7. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der photoreduzierbare Farbstoff ein Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoff ist.
- 45 8. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung ein s-Triazin, das durch mindestens eine Trihalogenmethylgruppe und eine weitere Gruppe substituiert ist, oder ein Aryltrihalogenmethylsulfon ist.
9. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel wasserunlöslich und in wäßrigalkalischen Lösungen löslich ist.
- 50 10. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 80 Gew.-% Acryl- oder Alkacrylsäureester, 20 bis 90 Gew.-% polymeres Bindemittel und 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, an strahlungsaktivierbaren Polymerisationsinitiatoren (c), (d) und (e) enthält.
11. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Dibenzalaceton- oder Cumarinverbindung (f) enthält.
- 55 12. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die photopolymerisierbare Schicht aus einem Gemisch gemäß Anspruch 1 besteht.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.